торых полностью соответствует требованиям к воде, сбрасываемой в открытый водоем.

Таким образом, достоинствами данной технологии является:

- высокое качество очистки сточных вод в соответствии с украинскими нормами;
- большой выход анаэробного биогаза;
- возможность использования биогаза для отопления;
- небольшие объемы образования избыточного активного ила.

Список литературы: 1. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика. - М.: Стройиздат, 1981. **2.** Реконструкция и интенсификация работы канализационных очистительных сооружений /*Ю.В. Воронов, В.П. Соломеев* и др.: Под ред. *Яковлева С.В.* – М.: Стройиздат, 1990. **3.** Водоотводящие системы промышленных предприятий / под ред. *Яковлева С.В.* – М.: Стройиздат.

Поступила в редколлегию 02.04.2007

УДК 666.213

О.В. САВВОВА, канд**.** техн. наук, ***Л.Л. БРАГІНА***, докт. техн. наук,
Н.П. СОБОЛЬ, канд**.** техн. наук, ***О.В. ШАЛИГІНА***, канд**.** техн. наук
О.Б. ПУКАСЬОВА, студент, НТУ «ХПІ»

ТЕРМОДИНАМІЧНА ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ В СИСТЕМІ $CaO\text{-}P_2O_5$

В статті розглянуто перспективність використання системи $CaO\text{-}P_2O_5$ в якості основи для одержання біоактивних скломатеріалів. Встановлено, що для визначення послідовності, переважності та умов утворення фосфатів кальцію в системі $CaO\text{-}P_2O_5$ необхідно провести термодинамічний розрахунок. З використанням методу Ландія для фосфаті кальцію було розраховано ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298} та $C_p = f(T)$.

In paper the micronon-uniform structure zinc-titanium borosilicate glass and processes of phase separation in them according to diffusing under vanishing angles of neutrons is investigated. It is drawn a leading-out on distribution of depositing corpuscles character on sizes which changes in studied glasses depending on the contents in them TiO_2 and ZnO. Effect of presence micronon-uniforms after melting on character of their phase separationis established.

Вступ. На сьогоднішній час дослідження, розробка та виробництво біоматеріалів складає суттєву частину сучасного ринку науковоємких технологій. Дякуючи високій біологічній сумісності біоактивні скломатеріали являють собою найбільш перспективну групу матеріалів для кісного ендопротезування. Система CaO-P_2O_5 має важливе технологічне значення, оскільки на її основі розробляються матеріали для різних областей сучасної техніки, в тому числі для одержання біоактивних скломатеріалів [1].

Основною вимогою при одержанні біоматеріалів є забезпечення біосумістності, яка досягається шляхом забезпечення стехіометричного співвідношення Ca : P у складі скла. Співвідношення Ca : P необхідне для виділення фосфатів кальцію в складі біостекол може змінюватися в широких межах і може не співпадати з стехіометричним відношенням Ca : P (1,67) в гідроксиапатиті [2].

Щоб цілеспрямовано вести отримання даних матеріалів та прогнозувати їх властивості, необхідно проводити термодинамічний аналіз процесів, що протікають, на основі термодинамічних розрахунків. Термодинамічні константи (ΔH_{298}^0 – стандартна теплота утворення, ΔS_{298}^0 – ентропія, $C_p = f(T)$ – рівняння теплоємкості), необхідні для термодинамічних розрахунків, для фосфатних сполук, зокрема фосфатів кальцію, дуже обмежені. Через нестійкість багатьох фосфатних сполук при високих температурах та складності експериментального визначення, цікавість представляє визначення термодинамічних констант розрахунковим шляхом [3].

Метою даної роботи з’явився термодинамічний розрахунок з ціллю встановлення послідовності, переважності та умов утворення сполук в системі CaO-P_2O_5.

Розрахункова частина. Згідно **з** [4] в системі CaO-P_2O_5 існує сім фосфатів кальцію. Рівняння теплоємкості для даних фосфатів з використання методу Н.А. Ландія було розраховано раніше С.Є. Лагдзіня та Д.К. Смілдзіня (Рижський політехнічний інститут) [5]. З використанням методу «ізоатом ентальпій утворення» було розраховано ΔH_{298}^0 та ΔS_{298}^0 за методикою Яцимірського [6] для чотирьох фосфатів кальцію в яких співвідношення CaO/P_2O_5 складає від 1 до 4 (табл. 1 та табл. 2).

Внаслідок специфічності методу та індивідуальних характеристик сполук розрахунки теплоємкостей проводилися за двома основними схемами – для сполук, що мають поліморфні перетворення, та для сполук, що не мають

поліморфних перетворень. До першої групи відносяться: $CaO \cdot P_2O_5$, $2CaO \cdot P_2O_5$, $3CaO \cdot P_2O_5$. До другої групи – $4CaO \cdot P_2O_5$.

Таблиця 1

Термодинамічні характеристики фосфатів кальцію

Сполука	Температура плавління		Температура поліморфного перетворення		ΔS^0_{298}, кал/моль·к	ΔH^0_{298} ккал/моль
	°C	K	K	°C		
$CaO \cdot P_2O_5$	980 конгр.	1253	1236	963	43,94	77,65
$2CaO \cdot P_2O_5$	1300 конгр.	1573	1403	1130	54,98	123,6
$3CaO \cdot P_2O_5$	1730 конгр.	2003	1473	1200	64,51	157,2
$4CaO \cdot P_2O_5$	1630 інконгр.	1903	–	–	74,92	194,1
CaO	2580 інконгр.	2853	–	–	151,9	9,5
P_2O_5	585 інконгр.	858	–	–	392	–

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики для розрахунку теплоємкостей фосфатів кальцію

Сполука	$Cp\frac{кал}{град \cdot моль}$				
	a	a’	$b \cdot 10^3$	$b' \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$
$CaO \cdot P_2O_5$	38,94	-73,2	17,4	101,2	–
$2CaO \cdot P_2O_5$	48,28	304,5	19,25	- 151,4	–
$3CaO \cdot P_2O_5$	56,9	133,7	22,13	- 27	–
$4CaO \cdot P_2O_5$	79,9		6,5		11,6
CaO	11,67		1,08		1,56
P_2O_5	–		–		–

Для розрахунку теплоємкостей сполук першої групи вибране IX правило, як для складних кисневих сполук, які складаються з твердих оксидів і мають поліморфні перетворення при T > 500 K і підходять за термічними характеристиками під графу «інші випадки».

Для $4CaO \cdot P_2O_5$ використане II правило, як для складної кисневої сполуки, що складається з твердих оксидів і немає поліморфного перетворення [3].

На основі одержаних даних визначена зміна ізобарного потенціалу реакції за рівнянням:

$$\Delta G_т^\circ = \Delta H_т^\circ - \Delta S_т^\circ T,$$

де $\Delta G_т^\circ$ – зміна ізобарного потенціалу реакції; $\Delta H_т^\circ$ – зміна ентальпії системи; $\Delta S_т^\circ$ – зміна ентропії; T – абсолютна температура.

Встановлено, що протікання реакцій $CaO + P_2O_5 = CaO \cdot P_2O_5$ та $2CaO + P_2O_5 = 2CaO \cdot P_2O_5$ характеризується позитивною зміною ізобарного потенціалу реакцій (рисунок).

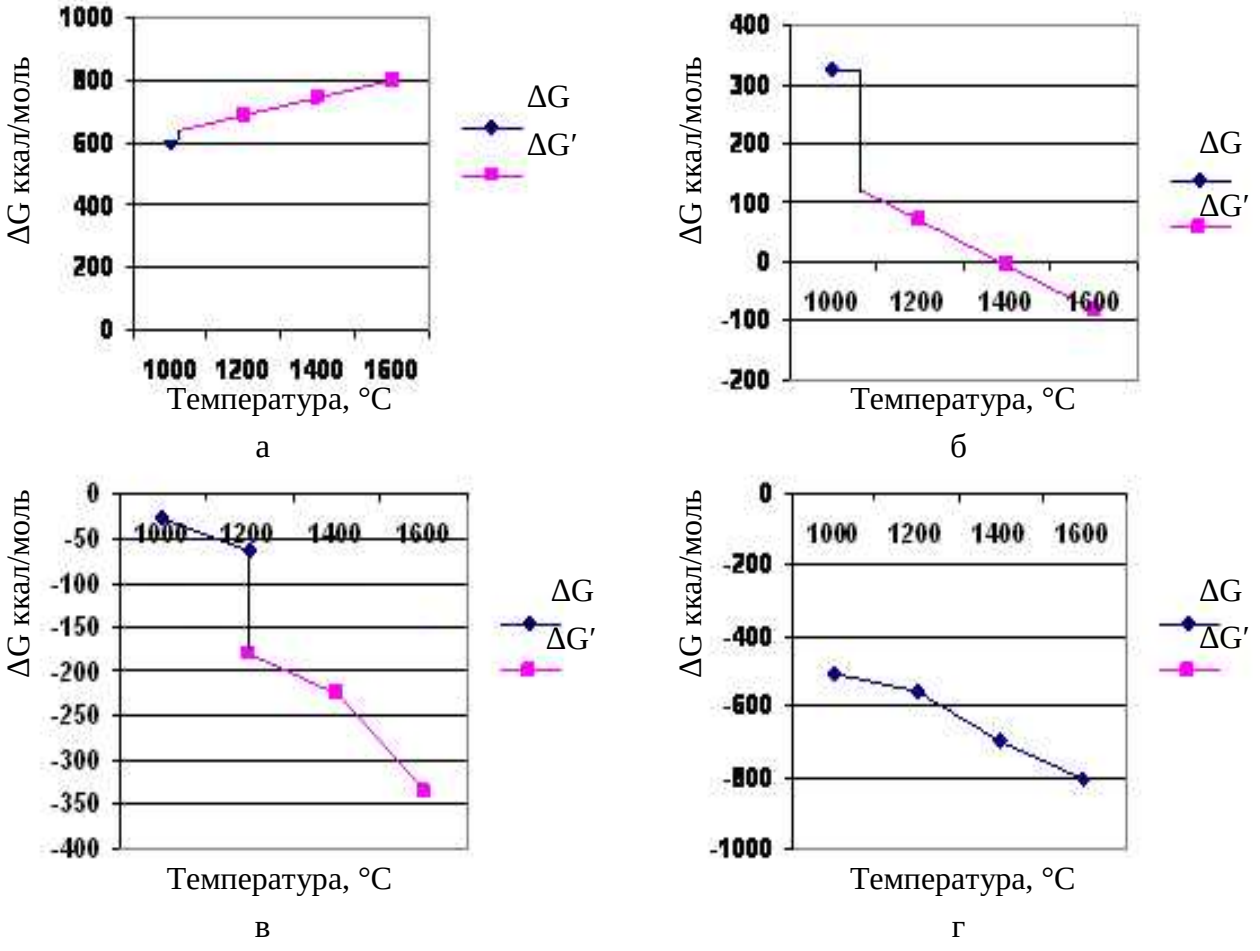

Рисунок – Зміна ізобарного потенціалу реакції в залежності від температури.
ΔG – Зміна ізобарного потенціалу реакції до поліморфних перетворень.
ΔG′– Зміна ізобарного потенціалу реакції після поліморфних перетворень.
а – $CaO + P_2O_5 = CaO \cdot P_2O_5$, б – $2CaO + P_2O_5 = 2CaO \cdot P_2O_5$,
в – $3CaO + P_2O_5 = 3CaO \cdot P_2O_5$, г – $4CaO + P_2O_5 = 4CaO \cdot P_2O_5$.

Для реакцій $3CaO + P_2O_5 = 3CaO \cdot P_2O_5$ та $4CaO + P_2O_5 = 4CaO \cdot P_2O_5$ ха-

рактерною є від'ємною зміною ізобарного потенціалу реакцій. Отже, підтверджується можливість протікання останніх двох реакцій в області температур від 1000 до 1600 °С. В результаті чого кристалізуються фосфати із співвідношенням CaO/P_2O_5 від 2 до 4, що є близьким до даного співвідношення в гідроксилапатиті.

Висновки. Результати проведених термодинамічних досліджень твердофазних реакцій в системі $CaO\text{-}P_2O_5$ дозволили визначити їх принципіальну можливість і вірогідність протікання.

Список литературы: 1. *Саркисов П.Д.* Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / РХТУ им. Д.И.Менделеева. М., 1997. - 218 с. **2.***Строганова Е.Е., Михайленко Н.Ю., Мороз О.А.* Биоматериалы на основе стекла: настоящее и будущее // Стекло и керамика. - 2003. - №10. - С.12-16. **3.** *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: АН ГрузССР, 1962. – 214 с. **4.** *Kreidler T.A., Hummel F.A.* Phase relationships in the system SrO-P_2O_5 and the influence of water vapor on the formation of $Sr_4P_2O_9$ // Inorg. Chem. – 1967. - Vol.6, Nr.5 – P. 884-891. **5.** Неорганические стекла, покрытия и материалы. Сборник научных трудов. Рига, Рижский политехн. Ин-т, 1989. – 116-118с. **6.** *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат,1972,1986. – 408 с.

Надійшла до редколегії 4.04.07

УДК 537.226.2

А.Б. ГРИГОРОВ, аспирант;
П.В. КАРНОЖИЦКИЙ, канд. тех. наук, НТУ «ХПИ»;
А.Ф. КЛИМЧУК, ст. науч. сотр., ХНИИСЭ, Харьков

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

Наведені результати досліджень синтетичних моторних мастил іноземного виробництва за стандартними методиками, що застосовуються у криміналістичному дослідженні, а також за допомогою діелектричного методу. Застосування такого параметру як відносна діелектрична проникність дозволяє встановити природу мастил, що досліджуються, на попередньому етапі досліджень.

The results of researches of synthetic motor oils of foreign manufacture by the standard techniques used in criminalistic research, and also by means of a dielectric method are resulted. Application of such parameter as relative dielectric permeability allows to establish the nature of researched oils at a preliminary investigation phase.